

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348117

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.CI.

C01F 7/16

C04B 35/443

(21)Application number : 2001-158563 (71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST

(22)Date of filing : 28.05.2001 (72)Inventor : ARIGA TAKEO  
OMICHI TOSHIHIKO  
KATANO YOSHIO

## (54) METHOD FOR MAKING MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AMORPHOUS BY HIGH DENSITY ELECTRON EXCITATION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for making a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material amorphous.

SOLUTION: In the method, the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material is made amorphous by an ion irradiating treatment. Specifically, electrons present among Mg, Al, and O, which are the components of the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material, are highly densely excited through an ion irradiation of the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material, so that the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> material is changed into an amorphous state from a crystalline state.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-348117

(P2002-348117A)

(43)公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

(51)Int.Cl.\*

C 01 F 7/16

C 04 B 35/443

識別記号

F I

C 01 F 7/16

C 04 B 35/44

テマコード(参考)

4 G 0 3 1

1 0 1 4 G 0 7 6

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全4頁)

(21)出願番号 特願2001-158563(P2001-158563)

(22)出願日 平成13年5月28日 (2001.5.28)

(71)出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(72)発明者 有賀 武夫

茨城県那珂郡東海村白方字白根2番地の4  
日本原子力研究所東海研究所内

(72)発明者 大道 敏彦

茨城県那珂郡東海村白方字白根2番地の4  
財団法人高度情報科学技術研究機構内

(74)代理人 100089705

弁理士 杜本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高密度電子励起によるMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の非晶質化方法

## (57)【要約】

【課題】 本発明は、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>材料を非晶質化するための方法を提供することをその課題とする。

【解決手段】 本発明は、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>材料をイオン照射処理することによりMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を非晶質化する方法である。詳しくは、本発明は、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>材料をイオン照射処理することにより、その材料の構成要素であるMg、Al及びOの原子間に存在する電子が高密度に励起されMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が結晶晶状態から非晶質状態に移行することを特徴とする、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を非晶質化する方法を課題解決手段とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $MgAl_2O_4$ 材料をイオン照射処理することにより、その材料の構成要素である  $Mg$ 、  $Al$  及び  $O$  の原子間に存在する電子が高密度に励起され  $MgAl_2O_4$  が結晶状態から非晶質状態に移行することを特徴とする、 $MgAl_2O_4$ を非晶質化する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、イオン照射により結晶状態の  $MgAl_2O_4$  を非晶質化する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 高融点酸化物である  $MgAl_2O_4$  は、化学的安定性、高い電気絶縁性や優れた光学的性質等を有するため原子力の多くの分野で使用されようとしている。更にその改質や新たな特性を目指してイオン照射を利用した研究が多くなされてきている。なかでも照射による非晶質化についてはかなり調べられているが、その多くは、核的エネルギー損失分布のピーク付近での非晶質化現象に関するものである。

【0003】  $MgAl_2O_4$  と同じく高融点酸化物である  $Al_2O_3$  では、室温以上で原子当たりの平均のはじき出し数が  $100\text{dpa}$  (displacement per atom) を超える核的エネルギー付与を受けても非晶質化しないとされている (C. J. McHargue et al., Nucl. Instr. And Meth. B16 (1986) 212)。  $Al_2O_3$  については、更に、高エネルギーイオニクス (I) イオンを照射した  $Al_2O_3$  で電子的エネルギー付与による非晶質化現象を調べた報告がある (T. Aruga et al., Nucl. Instr. And Meth. B166-1 67 (2000) 913)。

【0004】 しかしながら、 $MgAl_2O_4$  については、電子的エネルギー損失に起因する非晶質化の様相を定かに観察した例は未だ報告されていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記の通り、 $Al_2O_3$  にイオン照射することによりそれを非晶質化することが行われている。しかし、 $MgAl_2O_4$  にイオン照射することによりこれを非晶質化することは従来行われていない。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、 $MgAl_2O_4$  材料をイオン照射処理することにより結晶状態から非晶質化する方法である。詳しくは、本発明は、 $MgAl_2O_4$  材料をイオン照射処理することにより、その材料の構成要素である  $Mg$ 、  $Al$  及び  $O$  の原子間に存在する電子が高密度に励起され  $MgAl_2O_4$  が結晶状態から非晶質状態に移行することを特徴とする、 $MgAl_2O_4$  を非晶質化する方法を課題解決手段とする。

## 【0007】

【発明の実施の態様】 本発明においては、 $MgAl_2O_4$  材料をイオン照射処理することにより  $MgAl_2O_4$  を非

晶質化する。

【0008】 本発明において使用することができる  $MgAl_2O_4$  材料は、通常の結晶質構造を有する材料であればいずれであってもよく、そのサイズも実験装置等の条件に依存して適するサイズを使用することができる。また、副生物生成を防止する観点から、その純度は高いことが望ましい。

【0009】 本発明において使用されるイオン照射とは、被照射体である  $MgAl_2O_4$  材料に対し、加速イオンを照射することにより  $5\text{keV}/\text{nm}$  以上の電子的エネルギー付与を与えることができるものを言う。かかるイオン照射に用いることができるイオンの種類は、上記条件を満たすものであればいずれであってもよく、例えば、7価のヨウ素イオンを用いることができる。

【0010】 本発明方法においては、 $MgAl_2O_4$  材料に対して、タンデム加速器で加速したイオンを照射する。加速器の加速電圧、照射イオンの線束は、 $MgAl_2O_4$  材料に対してイオン当たり  $5\text{keV}/\text{nm}$  以上の電子的エネルギー付与を与えることができるような条件であればいずれであってもよい。例えば、加速イオンとして7価のIイオンを用いる場合、 $85\text{MeV}$  まで加速したイオンを  $MgAl_2O_4$  材料に対し  $1 \times 10^{14}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  の線束で  $1 \cdot 2 \times 10^{19}/\text{m}^2$  まで照射する。イオン照射は、室温にて行うことができる。

【0011】 イオン照射処理後の  $MgAl_2O_4$  材料について、透過電子顕微鏡 (TEM) を用いてその損傷組織を観察することにより、電子的エネルギー付与による  $MgAl_2O_4$  材料の非晶質化現象を調べることができる。

【0012】 以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

## 【0013】

【実施例】 実験に用いた試料は、純度 99.9%、寸法  $5 \times 3\text{mm}^2$  の形状を持ち、0.2mm の厚さの  $MgAl_2O_4$  烧結材で、測定した嵩密度は  $3.97 \times 10^3\text{kg}/\text{m}^3$  である。片面を鏡面に研磨した後  $1273\text{K}$  で 1h 烧鈍した。試料を、日本原子力研究所東海研究所のタンデム加速器 (米国 National Electronic Co. 製 20UR Tandem 静電型加速器) で  $85\text{MeV}$  に加速した7価のIイオンで、 $1 \times 10^{14}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  の線束で  $1 \cdot 2 \times 10^{19}/\text{m}^2$  まで公称温度室温で照射した。 $MgAl_2O_4$  の熱伝導率と入射エネルギー密度から定常状態での試料温度を推定すると、室温より高々  $30 \sim 50$  度高い  $330 \sim 350\text{K}$  と考えられる。

【0014】 照射後の試料を、 $30\text{keV}$  の Ga イオンを用いた FIB (Focused Ion Beam thinning apparatus) 装置で薄膜化することにより、照射した試料の表面からイオンの入射向きに  $8\mu\text{m}$  以上の深さまで断面観察可能な透過電子顕微鏡 (TEM) 用試料とし、加速電圧  $200\text{kV}$  の TEM でその損傷組織を観察した。

【0015】 照射済み試料におけるイオン照射による非

品質化の様子を図1に示す。図1(a)は、85MeVのヨウ素イオンを室温で $1 \times 10^{19}/m^2$ の線量まで照射したMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のTEM観察像である。

【0016】更に、図1(b)及び(c)は、それぞれ、(a)の位置x又はyで調べた制限視野電子線回折像である。通常、結晶固有の基本格子からなる規則的な原子配列では、電子線の波長(すなわちエネルギー)に依存して結晶の格子間隔に対応した( $\lambda = 2d\hbar k \sin\theta$ を満たす)Bragg反射が生じ(ただし、 $\lambda$ は電子線の波長、 $d\hbar k l$ はかかる反射を生じさせる(hkl)なる結晶面指数をもった面の間隔、 $\theta$ は入射電子ビームと反射面のなす角であり、散乱波の振幅の相互作用で強め合う干渉と弱め合う干渉が生じる)、格子面での反射波が回折格子斑点として蛍光板上で観察できる。しかし、無秩序に原子配列した構造の場合、散乱波の振幅は相互作用を通して散乱強度が干渉し合う程度がなくなり、拡がりをもった散乱強度分布がハロー環となって現れる。

【0017】従って、図1によれば、試料の照射表面からイオンの入射向きに約6μmまでの深さの領域はほぼ完全に非晶質化したことが判る。また、図1(b)のxにおける回折像はハローパターンで非晶質相を、図1(c)のyにおける回折像は結晶相を示していることが判る。

【0018】一方、核的エネルギー付与は、約6μmまでの深さの領域においてはじき出し数で1dpaと最大になる。粒子線の照射によって、電子雲で遮蔽された原子核間の衝突を介して原子に与えられたエネルギー(核的エネルギー付与)が十分大きければ、格子点からはじきだされた原子は連鎖的に他の格子点の原子をはじきだすが、照射期間中、平均、一個の原子当たり、何回格子点からはじきだされたか(displacement per atom=dpa)は、照射された材料の損傷の目安になる。例えば、原子炉の燃料被覆材として使用される金属では、数十dpaになることは普通であるが、照射欠陥として材料中に残留するのは、それらの数%程度であり、ほとんどは回復する。

【0019】格子点から原子がはじき出されると、その格子点は空格子点(空孔)となる。一方、はじき出された原子が格子間位置にとどまると格子間原子が生成する。これらの格子欠陥は、それぞれ点欠陥と呼ばれ、照射の過程で互いの相互作用で消滅や合体を起こし、欠陥集合体の形成・成長が繰り返され、結晶格子に歪みが生じる。これらはTEM観察で可能となる微視的な大きさまで成長すると回折条件によって輪郭を持ったコントラスト像として観察されるようになる。本実施例の試料においては、試料の照射表面から8μmの深さの近傍ではこのような欠陥の集合体はみとめられなかった。

【0020】以上の観察結果から、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>材料は、イオン照射により、照射表面からイオンの入射向きに約6μmの厚さまで層状に非晶質相に変化したことが

明瞭に判る。これは、イオン照射処理することにより、その材料の構成要素であるMg、Al及びOの原子間に存在する電子が高密度に励起されることで結晶状態から非晶質状態に移行したことを意味するものである。

【0021】更に、図2に、85MeVのヨウ素イオンをMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に照射したときの、電子的エネルギー付与断面積(S<sub>e</sub>)の照射表面からの深さ依存性を示す。図2は、観察された非晶質化の挙動を、MeV/μm(=keV/nm)で表した電子的エネルギー付与断面積(確率)との関係で整理し、核的エネルギー付与断面積(S<sub>n</sub>)と比較してまとめたものである。 $1 \times 10^{19}/m^2$ のヨウ素イオンを照射したMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>では、図2のF(x)のようにヨウ素原子が注入されたが、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の非晶質化は注入されたヨウ素原子とは関係がないことが判る。

【0022】本発明方法によるイオン照射により、試料の照射表面から6μmの深さまで非晶質化が観察されたが、その深さでの最小のエネルギー付与断面積は約5keV/nmである。また、 $1 \times 10^{19}/m^2$ までの照射により、非晶質化が観察された6μmの深さまでの最小の電子的エネルギー付与量は1500~2000MGyであることから、この電子的エネルギー付与以上のところでMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>は室温付近において非晶質化することが実験的に示された。

【0023】このことは、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>について、電子的エネルギー付与断面積が5keV/nm以上となる照射表面からの深さにおいて、1500~2000MGy以上の電子的エネルギー付与量が与えられるとき、非晶質化が生じることを示している。

【0024】また、ヨウ素イオンのエネルギーを、例えば、85MeVの倍の170MeVとする場合、エネルギー付与断面積は照射表面から9.5μmの深さまで5keV/nm以上となり、1500~2000MGy以上の電子的エネルギー付与量を与えることができることから、 $1 \times 10^{19}/m^2$ までの照射で9.5μmの深さまで非晶質化させることが可能となる。

【0025】

【発明の効果】1. 高エネルギーイオンを照射することにより、電子的エネルギーの付与によって非晶質構造のMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成が可能となる。

【0026】2. イオン照射により非晶質化することができるMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>層の厚さは、照射に用いるイオンのエネルギーを、最小値約5keV/nm以上のエネルギー付与断面積となるように適宜選択することによって、試料の照射表面から入射向きに対し数μm~十数μmの範囲で選択的に非晶質化させることが制御可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、85MeVのヨウ素イオンを室温で $1 \times 10^{19}/m^2$ の線量まで照射したMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のTEM観察像である。(b)及び(c)は、それぞ

(a) の位置①又は②で調べた制限視野電子線回折像である。

【図2】 85MeVのヨウ素イオンをMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に

【図1】

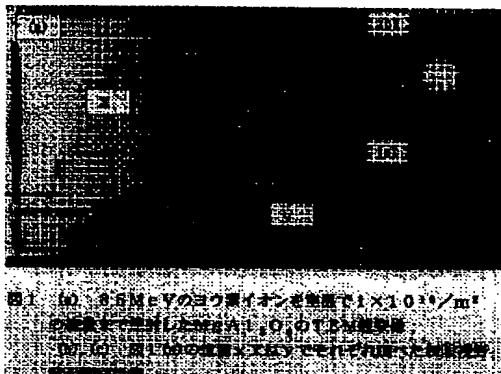


図1 85MeVのヨウ素イオンを照射して  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  の照射表面から得たMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の回折像。

照射したときの、電子的エネルギー付与断面積 ( $S_e$ ) の照射表面からの深さ依存性を示す図である。

【図2】

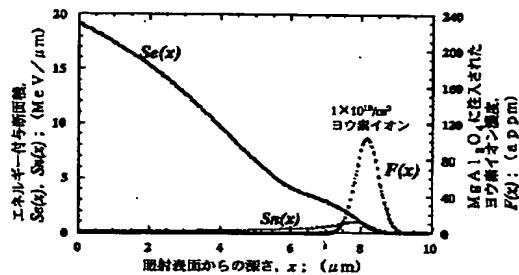


図2 85MeVのヨウ素イオンをMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>に照射したときの電子的エネルギー付与断面積の照射表面からの深さ依存性

フロントページの続き

(72) 発明者 片野 吉男

茨城県那珂郡東海村白方字白根 2番地の4  
日本アドバンステクノロジー株式会社内

Fターム(参考) 4G031 AA03 AA29 CA01 CA07 CA08

GA15

4G076 AA18 BC10 BG10 CA35 DA11  
DA18 DA30